

0399347 EPO

Abstract (Basic): DE 3916553 A

Syndio-isoblock polymers (I) of olefins (II) of formula  $RCH=CHR'$ , are claimed where R, R' = 1-14C alkyl or with C atoms jointing them, form a ring (I) having mol. chains contg. syndio-tactic and isotactic sequences with sequence length 3-50 monomer units.

USE/ADVANTAGE - (I) which have aptly rubber-like properties are prepd. at technically useful temp. pref. Zr and Hf metallocenes are temp. stable so can be used at up to 90 deg.C aluminoxanes as co-catalysts can be used in lower concns. than previously.

Dwg.0/1

Title Terms: POLYMER; OLEFIN; COMPOUND; PREPARATION; CATALYST; SPECIFIC; BRIDGE; CHIRAL; METALLOCENE; COMPOUND; ALUMINOXANE; COMPOUND

Derwent Class: A17; A60; E12

International Patent Class (Main): C08F-010/00

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 90109206.4

Int. Cl.<sup>8</sup>: C08F 10/00, C08F 4/602

Anmeldetag: 16.05.90

Priorität: 20.05.89 DE 3916553

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
28.11.90 Patentblatt 90/48

Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE ES FR GB IT NL

Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
Postfach 80 03 20  
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

Erfinder: Dolle, Volker, Dr.  
Hattersheimer Strasse 15

D-6233 Kelkheim/Taunus(DE)  
Erfinder: Rohrmann, Jürgen, Dr.

Die Ritterwiesen 10  
D-6237 Liederbach(DE)  
Erfinder: Winter, Andreas, Dr.  
Gundelhardtstrasse 2

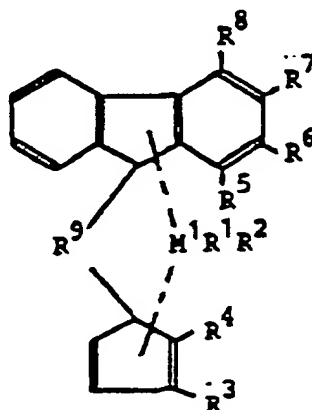
D-6233 Kelkheim/Taunus(DE)  
Erfinder: Antberg, Martin, Dr.  
Sachsenring 10

D-6238 Hoffheim am Taunus(DE)  
Erfinder: Klein, Robert, Dr.

Im Neufeld 46  
D-6000 Frankfurt am Main(DE)

Syndio-Isoblockpolymer und Verfahren zu seiner Herstellung.

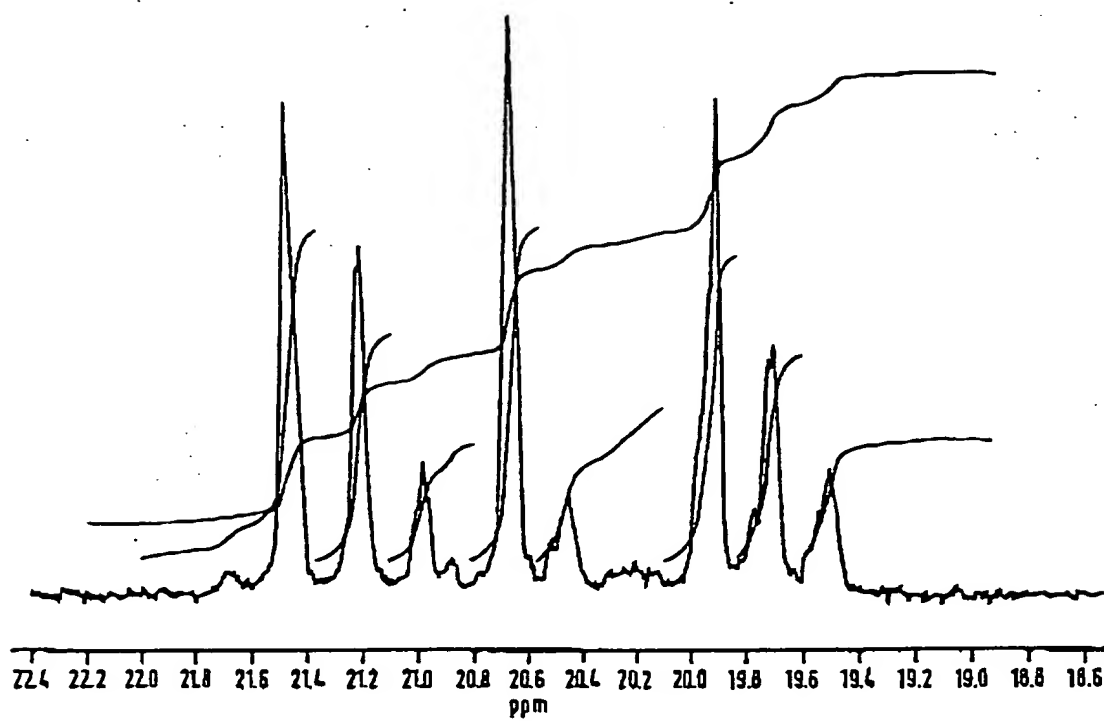
Syndio-Isoblockpolymere von 1-Olefinen mit Molekülketten, in denen syndiotaktische und isotaktische Sequenzen enthalten sind, werden erhalten, wenn für die Polymerisation der 1-Olefine ein Katalysator verwendet wird, welcher aus einem Brücken enthaltenden chiralen Metallocen der Formel I



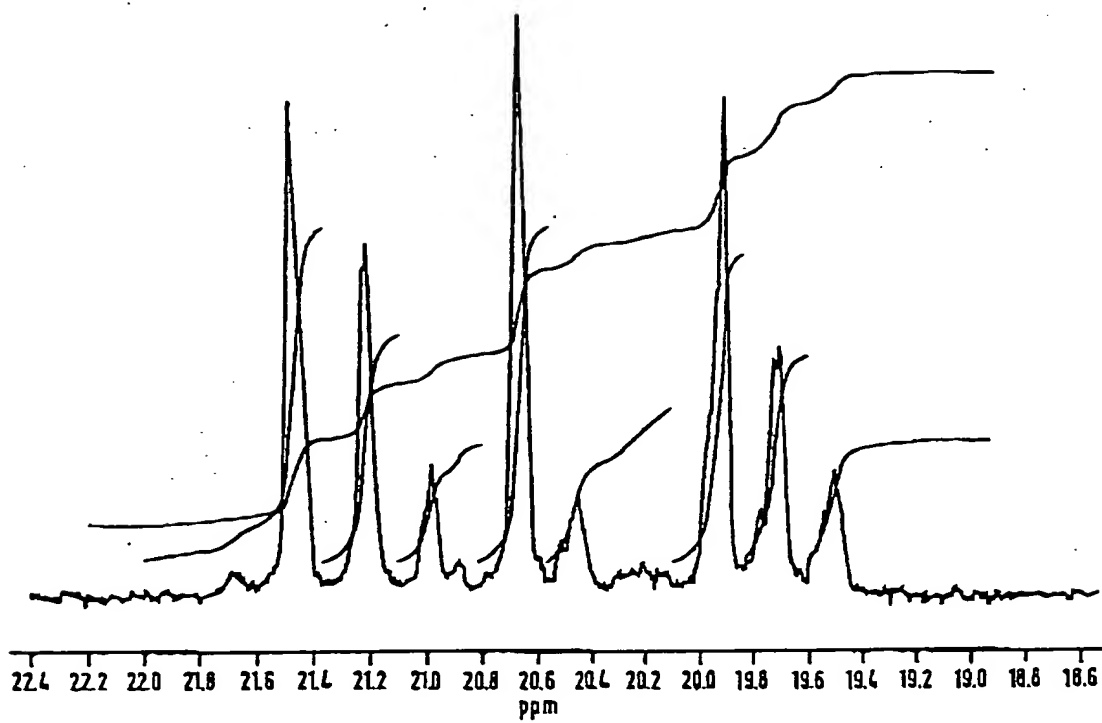
(I)

und einem Aluminoxan besteht. Die Polymeren besitzen teilweise kautschukartige Eigenschaften.

EP 0 389 347 A2



EP 0 399 347 A2



## Syndio-Isoblockpolymer und Verfahren zu seiner Herstellung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Syndio-Isoblockpolymer mit langen isotaktischen und syndiotaktischen Sequenzen und ein Verfahren zu seiner Herstellung.

Es ist bekannt, daß Polypropylen in verschiedenen Strukturisomeren existiert:

- (a) Hochisotaktisches Polypropylen, in dessen Molekülketten fast alle tertiären C-Atome die gleiche Konfiguration aufweisen,
- (b) isotaktisches Stereoblock-PP, in dessen Molekülketten isotaktische Blöcke entgegengesetzter Konfiguration regelmäßig miteinander abwechseln,
- (c) syndiotaktisches Polypropylen, in dessen Molekülketten jedes zweite tertiäre C-Atom die gleiche Konfiguration besitzt,
- (d) ataktisches Polypropylen, in dessen Molekülketten die tertiären C-Atome eine regellose Konfiguration aufweisen
- (e) ataktisch-isotaktisches Stereoblock-PP, in dessen Molekülketten isotaktische und ataktische Blöcke miteinander abwechseln, und
- (f) Isoblock-PP, in dessen Molekülketten isotaktische Blöcke enthalten sind, die durch ein tertiäres C-Atom der jeweils anderen Konfiguration im Vergleich zu den isotaktischen Blöcken voneinander getrennt sind.

Es ist ein Verfahren zur Herstellung von isotaktischen Stereoblockpolymeren bekannt, bei welchem Propylen mit Hilfe eines Metallocens eines Metalls der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems polymerisiert wird (vgl. US 4,522,982). Dieses Metallocen ist eine Mono-, Di- oder Tricyclopentadienyl- oder substituierte Cyclopentadienyl-Metallverbindung, insbesondere des Titans. Als Cokatalysator dient ein Aluminoxan.

Allerdings sind die bevorzugt verwendeten Titanocene in verdünnter Lösung nicht ausreichend thermisch stabil, um in einem technischen Verfahren verwendbar zu sein. Außerdem werden bei diesem Verfahren Produkte mit größerer Länge der isotaktischen Sequenzen ( $n$  größer 6) nur bei sehr tiefer Temperatur ( $-60^{\circ}\text{C}$ ) erhalten. Schließlich müssen die Cokatalysatoren in vergleichsweise hoher Konzentration eingesetzt werden, um eine ausreichende Kontaktausbeute zu erreichen, was dazu führt, daß die im Polymerprodukt enthaltenen Katalysatorreste in einem separaten Reinigungsschritt entfernt werden müssen.

Ferner ist bekannt, daß man Stereoblockpolymere von 1-Olefinen mit langen isotaktischen Sequenzen bei technisch günstigen Polymerisationstemperaturen mittels eines Katalysators erhalten kann, welcher aus einer Metallocenverbindung mit durch chirale Gruppen substituierten Cyclopentadienylresten und einem Aluminoxan besteht (vgl. EP 269987).

Weiterhin ist bekannt, daß Stereoblockpolymere von 1-Olefinen mit breiter uni- oder multimodaler Molmassenverteilung erhalten werden können, wenn für die Polymerisation der 1-Olefine ein Katalysator verwendet wird, welcher aus einem Brücken enthaltenden chiralen Metallocen und einem Aluminoxan besteht (vgl. EP 269986). Die Polymeren eignen sich besonders gut für die Herstellung transparenter Folien.

Auch ist bekannt, daß beim Einsatz eines Katalysators auf der Basis von Bis-cyclopentadienylverbindungen des Zirkons und einem Aluminoxan beim Polymerisieren von Propylen nur ataktisches Polymer erhalten wird (vgl. EP 69951).

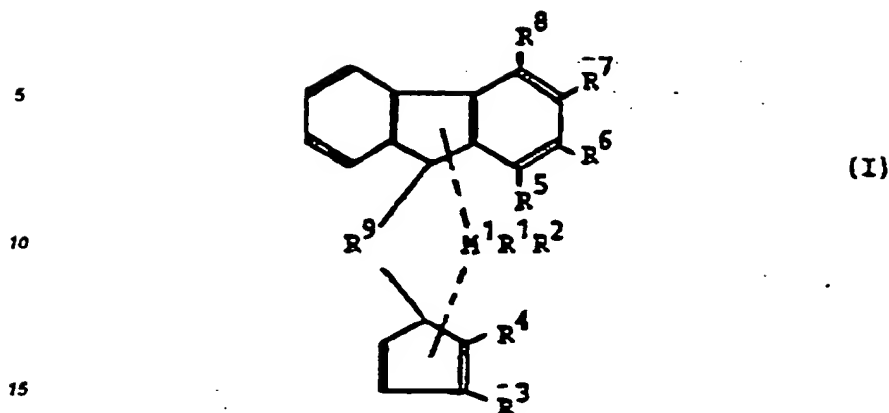
Außerdem kann mittels löslicher stereorigider chiraler Zirkonverbindungen hochisotaktisches Polypropylen hergestellt werden (vgl. EP 185 818).

Schließlich wurden Isoblockpolymere vorgeschlagen.

Es wurde ein Polymerisationsverfahren gefunden, bei welchem ein Polymer mit regelmäßigem Molekül-  
laufbau mit hoher Molmasse bei technisch günstigen Prozeßtemperaturen in hoher Ausbeute erhalten wird.

Die Erfindung betrifft somit ein Syndio-Isoblockpolymer eines 1-Olefins der Formel  $\text{RCH}=\text{CHR}'$ , worin R und R' gleich oder verschieden sind und einen Alkylrest mit 1 bis 14 C-Atomen bedeuten oder R und R' mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring bilden, mit Molekülketten, in denen syndiotaktische und isotaktische Sequenzen enthalten sind, und mit einer Sequenzlänge von 3 bis 50 Monomereinheiten.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des vorgenannten Syndio-Isoblockpolymeren durch Polymerisation eines 1-Olefins der Formel  $\text{RCH}=\text{CHR}'$ , worin R und R' die vorgenannte Bedeutung haben, bei einer Temperatur von  $-80$  bis  $100^{\circ}\text{C}$ , einem Druck von 0,5 bis 100 bar, in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus einem Metallocen und einem Aluminoxan besteht, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallocen eine Verbindung der Formel I



ist, worin

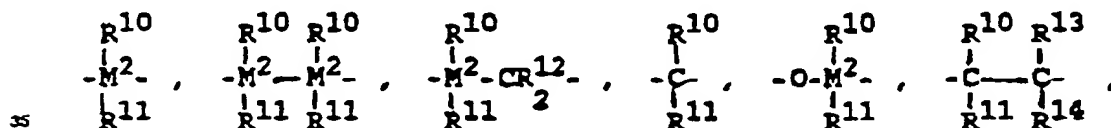
M<sup>1</sup> Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal ist,

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylarylgruppe oder eine C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>-Arylalkenylgruppe bedeuten,

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylarylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>-Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten,

R<sup>9</sup>

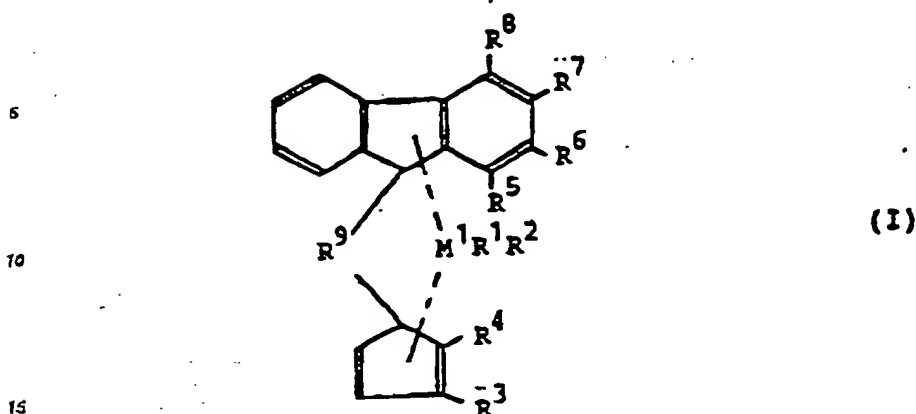
30



= BR<sup>10</sup>, = AIR<sup>10</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO<sub>2</sub>, = NR<sup>10</sup>, = CO, = PR<sup>10</sup> oder = P(O)R<sup>10</sup> ist, wobei R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluorarylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>-Arylalkenylgruppe oder eine C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylarylgruppe bedeuten oder R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> oder R<sup>10</sup> und R<sup>12</sup> jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und

M<sup>2</sup> Silizium, Germanium oder Zinn ist.

Der für das erfindungsgemäße Verfahren zur verwendende Katalysator besteht aus einem Aluminoxan und einem Metallocen der Formel I

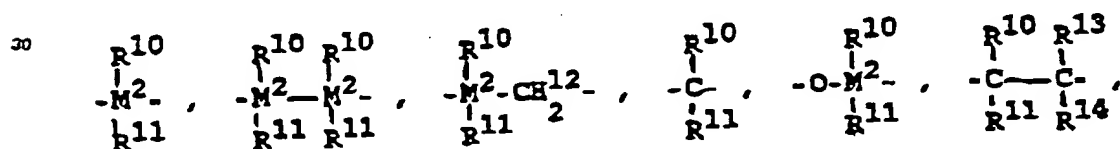


In Formel I ist M<sup>1</sup> ein Metall aus der Gruppe Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob und Tantal, vorzugsweise Zirkon oder Hafnium.

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-Aryloxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylarylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>-Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor.

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylgruppe, besonders bevorzugt Methyl (für R<sup>3</sup>) und H (für R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>).

R<sup>9</sup> ist eine ein- oder mehrgliedrige Brücke und bedeutet



= BR<sup>10</sup>, = AlR<sup>10</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO<sub>2</sub>, = NR<sup>10</sup>, -CO-, -PR<sup>10</sup> oder = P(O)R<sup>10</sup> ist, wobei R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylgruppe, insbesondere Methyl- oder Ethylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkylgruppe, vorzugsweise CF<sub>3</sub>-Gruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluorarylgruppe, vorzugsweise Pentafluorphenylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, insbesondere Methoxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>-Arylalkenylgruppe oder eine C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylarylgruppe bedeuten, oder R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> oder R<sup>10</sup> und R<sup>12</sup> bilden jeweils zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Ring.

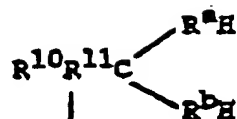
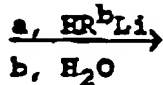
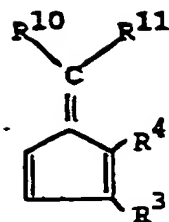
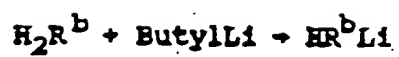
M<sup>2</sup> ist Silizium, Germanium oder Zinn, bevorzugt Silizium oder Germanium.

R<sup>9</sup> ist vorzugsweise = CR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>, = SiR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>, = GeR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>, -O-, -S-, = SO, = PR<sup>10</sup> oder = P(O)R<sup>10</sup>.

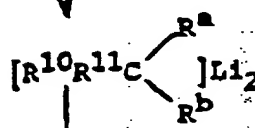
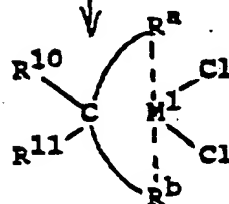
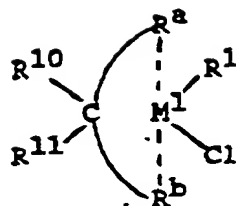
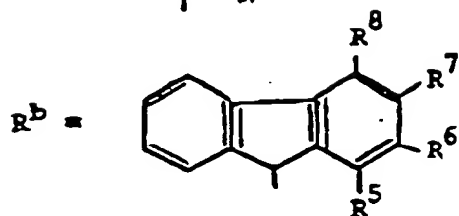
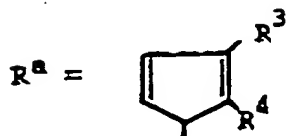
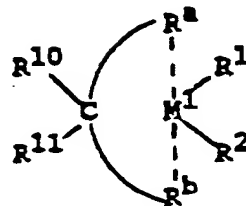
Die vorstehend beschriebenen Metallocene können nach folgendem allgemeinen Reaktionsschema hergestellt werden:

60

65



2 ButylLi

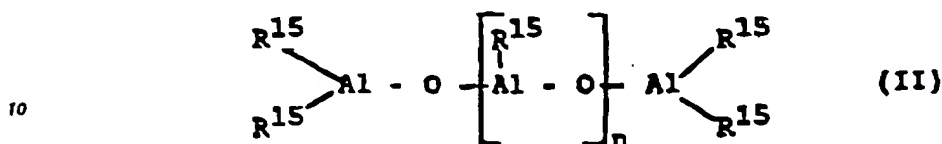
 $M^1Cl_4$  $R^1Li$  $R^2Li$ 



Bevorzugt eingesetzte Metallocene sind Dimethylmethyl n(8-fluorenyl)-3-methyl-(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid, (Dimethylmethylen)(9-fluorenyl)-3-methyl-(cyclopentadienyl) hafniumdichlorid.

Der Cokatalysator ist ein Aluminoxan der Formel II

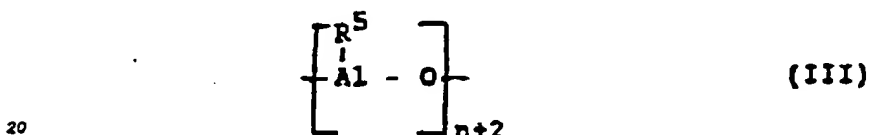
5



10

für den linearen Typ und/oder der Formel III

15



20

für den cyclischen Typ. In diesen Formeln bedeuten  $\text{R}^{15}$  eine  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkylgruppe, vorzugsweise Methyl, Ethyl oder Isobutyl, Butyl oder Neopentyl, oder Phenyl oder Benzyl. Besonders bevorzugt ist Methyl.  $n$  ist eine ganze Zahl von 2 bis 50, bevorzugt 5 bis 40. Die exakte Struktur des Aluminoxans ist jedoch nicht bekannt.

Das Aluminoxan kann auf verschiedene Art und Weise hergestellt werden.

Eine Möglichkeit ist die vorsichtige Zugabe von Wasser zu einer verdünnten Lösung eines Aluminiumtrialkyls, indem die Lösung des Aluminiumtrialkyls, vorzugsweise Aluminiumtrimethyl, und das Wasser jeweils in kleinen Portionen in eine vorgelegte größere Menge eines inerten Lösemittels eingetragen werden und zwischendurch das Ende der Gasentwicklung jeweils abgewartet wird.

Bei einem anderen Verfahren wird fein gepulvertes Kupfersulfatpentahydrat in Toluol aufgeschlämmt und in einem Glaskolben unter Inertgas bei etwa  $-20^\circ\text{C}$  mit soviel Aluminiumtrialkyl versetzt, daß für je 4 Al-Atome etwa 1 mol  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  zur Verfügung steht. Nach langsamer Hydrolyse unter Alkan-Abspaltung wird die Reaktionsmischung 24 bis 48 Stunden bei Zimmertemperatur belassen, wobei gegebenenfalls gekühlt werden muß, damit die Temperatur nicht über  $30^\circ\text{C}$  ansteigt. Anschließend wird das im Toluol gelöste Aluminoxan von dem Kupfersulfat abfiltriert und die Lösung im Vakuum eingeeengt. Es wird angenommen, daß bei diesem Herstellungsverfahren die niedermolekularen Aluminoxane unter Abspaltung von Aluminiumtrialkyl zu höheren Oligomeren kondensieren.

Weiterhin erhält man Aluminoxane, wenn man bei einer Temperatur von  $-20$  bis  $100^\circ\text{C}$  in einem inerten aliphatischen oder aromatischen Lösemittel, vorzugsweise Heptan oder Toluol, gelöstes Aluminiumtrialkyl, vorzugsweise Aluminiumtrimethyl, mit kristallwasserhaltigen Aluminiumsalzen, vorzugsweise Aluminiumsulfat, zur Reaktion bringt. Dabei beträgt das Volumenverhältnis zwischen Lösemittel und dem verwendeten Aluminiumalkyl 1 : 1 bis 50 : 1 - vorzugsweise 5 : 1 - und die Reaktionszeit, die durch Abspaltung des Alkans kontrolliert werden kann, 1 bis 200 Stunden - vorzugsweise 10 bis 40 Stunden.

Von den kristallwasserhaltigen Aluminiumsalzen werden insbesondere jene verwendet, die einen hohen Gehalt an Kristallwasser aufweisen. Besonders bevorzugt ist Aluminiumsulfat-Hydrat, vor allem die Verbindungen  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  mit dem besonders hohen Kristallwassergehalt von 18 bzw. 18 mol  $\text{H}_2\text{O}$ /mol  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Eine weitere Variante zur Herstellung von Aluminoxanen besteht darin, Aluminiumtrialkyl, vorzugsweise Aluminiumtrimethyl, in dem im Polymerisationskessel vorgelegten Suspensionsmittel, vorzugsweise im flüssigen Monomeren, in Heptan oder Toluol, zu lösen und dann die Aluminiumverbindung mit Wasser umzusetzen.

Neben den zuvor geschilderten Verfahren zur Herstellung von Aluminoxanen gibt es weitere, welche brauchbar sind. Unabhängig von der Art der Herstellung ist allen Aluminoxanlösungen ein wechselnder Gehalt an nicht umgesetztem Aluminiumtrialkyl, das in freier Form oder als Addukt vorliegt, gemeinsam. Dieser Gehalt hat einen noch nicht genau geklärten Einfluß auf die katalytische Wirksamkeit, der je nach eingesetzter Metallocenverbindung verschieden ist.

Es ist möglich, das Metallocen vor dem Einsatz in der Polymerisationsreaktion mit einem Aluminoxan der Formel II und/oder III vorzuaktivieren. Dadurch wird die Polymerisationsaktivität deutlich erhöht und die Kommorphologie verbessert.

Die Voraktivierung der Übergangsmetallverbindung wird in Lösung vorgenommen. Bevorzugt wird dabei das Metallocen in einer Lösung des Aluminoxans in einem inerten Kohlenwasserstoff aufgelöst. Als inerte Kohlenwasserstoff eignet sich ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff. Bevorzugt wird Toluol verwendet.

Die Konzentration des Aluminoxans in der Lösung liegt im Bereich von ca. 1 Gew.-% bis zur Sättigungsgrenze, vorzugsweise von 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtlösung. Das Metallocen kann in der gleichen Konzentration eingesetzt werden, vorzugsweise wird es jedoch in einer Menge von  $10^{-4}$  - 1 mol pro mol Aluminoxan eingesetzt. Die Voraktivierungszeit beträgt 5 Minuten bis 80 Stunden, vorzugsweise 5 bis 60 Minuten. Man arbeitet bei einer Temperatur von  $-78^{\circ}\text{C}$  bis  $100^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise 0 bis  $70^{\circ}\text{C}$ .

Eine deutlich längere Voraktivierung ist möglich, sie wirkt sich normalerweise jedoch weder aktivitätssteigernd noch aktivitätsmindernd aus, kann jedoch zu Lagerzwecken durchaus sinnvoll sein.

Die Polymerisation wird in bekannter Weise in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig bei einer Temperatur von  $-80$  bis  $200^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $-30$  bis  $100^{\circ}\text{C}$ , insbesondere 0 bis  $80^{\circ}\text{C}$ , durchgeführt.

Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt 0,5 bis 100 bar. Bevorzugt ist die Polymerisation in dem technisch besonders interessanten Druckbereich von 5 bis 60 bar. Monomere, deren Siedepunkt höher ist als die Polymerisationstemperatur, werden bevorzugt drucklos polymerisiert.

Dabei wird die Metallocenverbindung in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall, von  $10^{-3}$  bis  $10^{-7}$ , vorzugsweise  $10^{-4}$  bis  $10^{-6}$  mol Übergangsmetall pro  $\text{dm}^3$  Lösemittel bzw. pro  $\text{dm}^3$  Reaktorvolumen angewendet. Das Aluminoxan wird in einer Konzentration von  $10^{-5}$  bis  $10^{-1}$  mol, vorzugsweise  $10^{-5}$  bis  $10^{-2}$  mol pro  $\text{dm}^3$  Lösemittel bzw. pro  $\text{dm}^3$  Reaktorvolumen verwendet. Prinzipiell sind aber auch höhere Konzentrationen möglich.

Wenn die Polymerisation als Suspensions- oder Lösungspolymerisation durchgeführt wird, wird ein für das Ziegler-Niederdruckverfahren gebräuchliches inertes Lösemittel verwendet. Beispielsweise arbeitet man in einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff; als solcher sei beispielsweise Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Isooctan, Cyclohexan, Methylcyclohexan genannt.

Weiterhin kann eine Benzin- bzw. hydrierte Dieselölfraktion benutzt werden. Brauchbar ist auch Toluol. Bevorzugt wird im flüssigen Monomeren polymerisiert.

Polymerisiert bzw. copolymerisiert werden Olefine der Formel  $\text{RCH} = \text{CHR}'$ , worin R und R' gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 14 C-Atomen bedeuten oder R und R' mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring bilden. Beispiele für solche Olefine sind Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, Norbornen, Norbornadien oder Verbindungen des Typs 1,4,5,8-Dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydronaphthalin, 2-Methyl-1,4,5,8-dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydronaphthalin, 2-Ethyl-1,4,5,8-dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydronaphthalin oder 2,3-Dimethyl-1,4,5,8-dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydronaphthalin. Bevorzugt werden Propylen, 1-Buten und Norbornen.

Die Dauer der Polymerisation ist beliebig, da das erfindungsgemäß zu verwendende Katalysatorsystem einen nur geringen zeitabhängigen Abfall der Polymerisationsaktivität zeigt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß die bevorzugt verwendeten Zirkon- und Hafnium-Verbindungen sehr temperaturstabil sind, so daß sie auch bei Temperaturen bis  $80^{\circ}\text{C}$  eingesetzt werden können. Außerdem können die als Kokatalysatoren dienenden Aluminoxane in geringerer Konzentration als bisher zugesetzt werden. Schließlich ist es nunmehr möglich, Syndio-Isoblockpolymere bei technisch interessanten Temperaturen herzustellen.

Das erfindungsgemäße Syndio-Isoblockpolymer ist ein Polymer eines 1-Olefins der Formel  $\text{R-CH} = \text{CHR}'$ , worin R und R' die obige Bedeutung haben. Insbesondere ist das Polymer ein Propylenpolymer.

In den Molekülketten dieses Polymers sind isotaktische und syndiotaktische Sequenzen enthalten. Vorzugsweise bestehen die Molekülketten nur aus isotaktischen und syndiotaktischen Sequenzen.

Das Polymere wird exakt durch ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum gemäß der Figur charakterisiert.

Infolge dieses sterischen Aufbaus sind die erfindungsgemäßen Syndio-Isoblockpolymeren je nach Molmasse und syndiotaktischer bzw. isotaktischer Sequenzlänge amorph oder teilkristallin. In Abhängigkeit von der Kristallinität werden die Polymeren als körnig Pulver, kompakte Massen oder Flüssigkeiten erhalten. Die teilkristallinen Syndio-Isoblockpolymeren weisen im Vergleich zu isotaktischen Polymeren einen niedrigeren Schmelzpunkt auf. Syndio-Isoblockpolymere besitzen teilweise kautschukartige Eigen-

schaffen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern.

Es b deuten:

VZ = Viskositätszahl in  $\text{cm}^3/\text{g}$

5  $M_w$  = Molmassengewichtsmittel in g/mol

$M_w/M_n$  = Polydispersität ermittelt durch Gelpermeationschromatographie (GPC) und

II = Isotaktischer Index, bestimmt durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie

$n_{\text{iso}}$  = Mittlere Länge der isotaktischen Sequenzen

$n_{\text{syn}}$  = Mittlere Länge der syndiotaktischen Sequenzen.

10

### Beispiel 1

#### 15 Isopropyliden-(9-fluorenyl-3-methylcyclopentadienyl)-hafnium-dichlorid

8,9 g (41,8 mmol) Fluoren wurden in 30  $\text{cm}^3$  THF gelöst und mit 41,6 mmol einer 2,5 molaren Hexan-Lösung von Butyllithium versetzt. Nach 15 min Rühren wurde die Lösung bei 0 °C zu einer Lösung von 5,0 g (41,8 mmol) 2,6,6-Trimethylfulven in 30  $\text{cm}^3$  THF gegeben und über Nacht gerührt. Nach der Zugabe von  
20 40  $\text{cm}^3$  Wasser wurde der Ansatz ausgeethert. Die organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und eingeeengt. Bei -35 °C kristallisierten in mehreren Fraktionen insgesamt 5,8 g (49 %) Isopropyl-(9-fluorenyl-3-methylcyclopentadienyl). Korrekte Elementaranalyse. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigte zwei Isomere (3:1). Das Massenspektrum zeigte  $M^+ = 288$ .

3,79 g (13,3 mmol) des Liganden wurden in 40  $\text{cm}^3$  THF bei 0 °C mit 17,0  $\text{cm}^3$  (28,5 mmol) einer 1,6  
25 molaren Hexan-Lösung von Butyllithium versetzt. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösemittel abgezogen, der rote Rückstand mehrmals mit Hexan gewaschen und lange im Ölpumpenvakuum getrocknet. 4,25 g (13,3 mmol)  $\text{HfCl}_4$  wurden in 60  $\text{cm}^3$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert und bei -78 °C mit dem Dilitiosalz versetzt. Nach dem langsamen Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde die orange Mischung noch 2 h gerührt und anschließend über eine G4-Fritte filtriert. Das Filtrat wurde eingeeengt und bei -35 °C  
30 der Kristallisation überlassen. Es wurden 3,2 g (45 %) des Hafnium-Komplexes als gelboranges Pulver erhalten.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,1-8,2 (m, 8, arom.H), 5,91, 5,55, 5,37 (3xddd, 3x1, Cp-H), 2,38, 2,35 (2x5, 2x3,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 2,11 (s, 3, Cp- $\text{CH}_3$ ). Korrekte Elementaranalysen. Das Massenspektrum zeigte  $M^+ = 534$ .

35

### Beispiel 2

#### Isopropyliden-(9-fluorenyl-3-methylcyclopentadienyl)-zirkondichlorid

40

Die Synthese dieser Verbindung wurde analog Beispiel 1 durchgeführt, wobei anstelle des  $\text{HfCl}_4$  13,3 mmol  $\text{ZrCl}_4$  eingesetzt wurden.

### 45 Beispiel 3

Ein Trockener 16  $\text{dm}^3$  Kessel wurde mit Stickstoff gespült und mit 10  $\text{dm}^3$  flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 30  $\text{cm}^3$  toluolische Methylaluminoxanlösung (= MAO, entsprechend 48,7 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad  $n = 30$ ) zugegeben und der Ansatz bei 30 °C 15 Minuten gerührt.

60 Parallel dazu wurden 96 mg (0,18 mmol) Fluorenylisopropyliden-2-methyl-cyclopentadienyl-hafniumdichlorid in 15  $\text{cm}^3$  MAO-Lösung (= 23,3 mmol Al) gelöst und durch 15 minütiges Stehenlassen voraktiviert.

Die Lösung wurde dann in den Kessel gegeben. Das Polymerisationssystem wurde auf eine Temperatur von 70 °C gebracht und dann 3 Stunden bei dieser Temperatur gehalten.

Es wurden 0,47 kg Syndio-Isoblockpolymer erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug somit 1,63 kg  
65 Polymer/g Metallocen/h.

Am Polymeren wurden die folgenden analytischen Daten ermittelt:

VZ = 140  $\text{cm}^3/\text{g}$ ,  $M_w = 160\,800$ ,  $M_n = 67\,000$ ,  $M_w/M_n = 2,4$ ,  $n_{\text{syn}} = 3,8$ ,  $n_{\text{iso}} = 3,5$ .

$^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch wurden folgende stereochemische Pentaden-Zusammensetzungen des Poly-

meren gefunden:

mmmm : - 18 %, mmmr : - 14 %, mmrr : - 6 %, mmrr : - 20 % mmm + mmr : - 5 %, mmmr : - 0 %, rrrr : - 19 %, mrr : - 13 % mrr : - 7 %.

5

#### Beispiel 4

Es wurde analog Beispiel 3 verfahren. Als Polymerisationstemperatur wurde jedoch 60 ° C gewählt. Die Polymerisationsdauer betrug 5 Stunden. Es wurden 70 mg Metallocenverbindung eingesetzt.

10 0,38 kg Syndio-Isoblockpolymer wurden erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug somit 0,93 kg Polymer/kg Metallocen/h.

Am Polymeren wurden die folgenden analytischen Daten ermittelt:

VZ = 286 cm<sup>3</sup>/g, M<sub>w</sub> = 290 000, M<sub>n</sub> = 93 000, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 3,0 n<sub>syn</sub> = 3,8, n<sub>iso</sub> = 3,8,

15 mmm : - 20 %, mmmr : - 13 %, mmrr : - 6 %, mmrr : - 20 % mmm + mmr : - 5 %, mmmr : - 0 %, rrrr : - 21 %, mrr : 11 % mrr : - 6 %.

#### Beispiel 5

20 Es wurde analog Beispiel 1 verfahren. Als Polymerisationstemperatur wurde jedoch 50 ° C gewählt. Die Polymerisationsdauer betrug 4 Stunden. 51 mg Metallocenverbindung wurden in der entsprechenden Menge MAO eingesetzt.

Es wurden 0,17 kg Syndio-Isoblockpolymer erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug somit 0,83 kg Polymer/g Metallocen/h.

25 Am Polymeren wurden die folgenden analytischen Daten ermittelt:

VZ = 263 cm<sup>3</sup>/g, M<sub>w</sub> = 330 000, M<sub>n</sub> = 110 000, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 3,0 n<sub>syn</sub> = 3,3, n<sub>iso</sub> = 3,7,

mmm : - 21 %, mmmr : - 14 %, mmrr : - 7 %, mmrr : - 23 % mmm + mmr : - 2 %, mmmr : -, mrr : - 17 %, mrr : - 11 % mrr : - 6 %.

30

#### Beispiel 6

Es wurde analog Beispiel 1 verfahren. Als Polymerisationstemperatur wurde jedoch 40 ° C gewählt. Die Polymerisationsdauer betrug 6 Stunden. Es wurden 50 mg Metallocenverbindung eingesetzt.

36 0,11 kg Syndio-Isoblockpolymer wurden erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug somit 0,36 kg Polymer/kg Metallocen/h.

Am Polymeren wurden die folgenden analytischen Daten ermittelt:

VZ = 181 cm<sup>3</sup>/g, M<sub>w</sub> = 240 000, M<sub>n</sub> = 58 000, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 4,1 n<sub>syn</sub> = 4,0, n<sub>iso</sub> = 3,9,

40 mmm : - 18 %, mmmr : - 13 %, mmrr : - 8 %, mmrr : - 23 % mmm + mmr : - 3 %, mmmr : -, mrr : - 19 %, mrr : - 12 % mrr : - 6 %.

#### Beispiel 7

46 Verfahren wurde analog Beispiel 3. Als Polymerisationstemperatur wurde jedoch 10 ° C gewählt. Die Polymerisationsdauer betrug 14 Stunden. Es wurden 52 mg Metallocenverbindung eingesetzt.

0,04 kg Syndio-Isoblockpolymer wurden erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug somit 0,05 kg Polymer/g Metallocen/h.

VZ = 90 cm<sup>3</sup>/g, M<sub>w</sub> = 97 000, M<sub>n</sub> = 32 000, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 3,0, n<sub>syn</sub> = 4,3, n<sub>iso</sub> = 3,8,

50 mmm : - 17 %, mmmr : - 13 %, mmrr : - 5 %, mmrr : - 24 % mmm + mmr : - 0,8 %, mmmr : -, mrr : - 21 %, mrr : - 13 % mrr : - 6 %.

#### Beispiel 8

65

Ein trockener 18 dm<sup>3</sup> Kessel wird mit Stickstoff gespült und mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 30 cm<sup>3</sup> toluolische Methylaluminoxanlösung (= MAO, entsprechend 48,7 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad n = 30) zugegeben und der Ansatz bei 30 ° C 15 Minuten geführt.

Parallel dazu wurden 20 mg (0,04 mmol) Fluorenylisopropyliden-2-methyl-cyclopentadienyl-zirkondichlorid in 15 cm<sup>3</sup> MAO (= 23,3 mmol Al) gelöst und durch 15 minütiges Stehenlassen voraktiviert.

Die Lösung wurde dann in den Kessel gegeben. Das Polymerisationssystem wurde auf eine Temperatur von 70 °C gebracht und dann 3 Stunden bei dieser Temperatur gehalten.

Es wurden 0,81 kg Syndio-Isoblockpolymer erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug somit 15,2 kg Polymer/g Metallocen/h.

Am Polymeren wurden die folgenden analytischen Daten ermittelt:

VZ = 12 cm<sup>3</sup>/g,  $M_w = 5\,000$ ,  $M_n = 2\,500$ ,  $M_w/M_n = 2,0$ ,  $n_{syn} = 3,7$ ,  $n_{iso} = 3,7$ .

<sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch wurden folgende stereochemischen Pentaden-Zusammensetzungen des Polymeren gefunden:

mmmm : - 17 %, mmmr : - 15 %, rmmr : - 4 %, mmrr : - 21 % mmmr + mmrr : - 6 %, mmmr : -, mrr : - 17 %, mrrr : - 14 % mrrm : - 6 %.

#### 15 Beispiel 9

Es wurde analog Beispiel 8 verfahren. Als Polymerisationstemperatur wurde jedoch 60 °C gewählt. Die Polymerisationsdauer betrug 5 Stunden. Es wurden 35 mg Metallocenverbindung eingesetzt.

Es wurden 1,24 kg Syndio-Isoblockpolymer erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug somit 7,03 kg Polymer/g Metallocen/h.

Am Polymeren wurden die folgenden analytischen Daten ermittelt:

VZ = 54 cm<sup>3</sup>/g,  $M_w = 47\,250$ ,  $M_n = 22\,500$ ,  $M_w/M_n = 2,1$ ,  $n_{syn} = 4,0$ ,  $n_{iso} = 4,1$ .

mmmm : - 21 %, mmmr : - 14 %, rmmr : - 4 %, mmrr : - 20 % mmmr + mmrr : - 5 %, mmmr : -, mrr : - 20 %, mrrr : - 10 % mrrm : - 8 %.

#### 25 Beispiel 10

Es wurde analog Beispiel 8 verfahren. Als Polymerisationstemperatur wurde jedoch 50 °C gewählt. Die Polymerisationsdauer betrug 6 Stunden. Es wurden 27 mg Metallocenverbindung eingesetzt.

Es wurden 0,8 kg Syndio-Isoblockpolymer erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug somit 5,6 kg Polymer/g Metallocen/h.

Am Polymeren wurden die folgenden analytischen Daten ermittelt:

VZ = 54 cm<sup>3</sup>/g,  $M_w = 47\,500$ ,  $M_n = 21\,500$ ,  $M_w/M_n = 2,2$ ,  $n_{syn} = 3,7$ ,  $n_{iso} = 4,0$ .

mmmm : - 20 %, mmmr : - 13 %, rmmr : - 6 %, mmrr : - 24 % mmmr + mmrr : - 2 %, mmmr : -, mrr : - 18 %, mrrr : - 13 % mrrm : - 4 %.

#### 40 Beispiel 11

Es wurde analog Beispiel 8 verfahren. Als Polymerisationstemperatur wurde jedoch 40 °C gewählt. Die Polymerisationsdauer betrug 4 Stunden. Es wurden 25 mg Metallocenverbindung eingesetzt.

0,45 kg Syndio-Isoblockpolymer wurden erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug somit 4,5 kg Polymer/g Metallocen/h.

Am Polymeren wurden die folgenden analytischen Daten ermittelt:

VZ = 60 cm<sup>3</sup>/g,  $M_w = 54\,600$ ,  $M_n = 21\,700$ ,  $M_w/M_n = 1,9$ ,  $n_{syn} = 3,7$ ,  $n_{iso} = 3,7$ .

mmmm : - 16 %, mmmr : - 12 %, rmmr : - 8 %, mmrr : - 25 % mmmr + mmrr : - 2 %, mmmr : -, mrr : - 20 %, mrrr : - 11 % mrrm : - 8 %.

#### 60 Beispiel 12

Verfahren wurde analog Beispiel 8. Als Polymerisationstemperatur wurde jedoch 10 °C gewählt. Die Polymerisationsdauer betrug 18 Stunden. Es wurden 50 mg Metallocenverbindung eingesetzt.

0,4 kg Syndio-Isoblockpolymer wurden erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug somit 0,5 kg Polymer/g Metallocen/h.

Am Polymeren wurden die folgenden analytischen Daten ermittelt:

VZ = 52 cm<sup>3</sup>/g,  $M_w = 44\,000$ ,  $M_n = 17\,000$ ,  $M_w/M_n = 2,6$ ,  $n_{syn} = 4,5$ ,  $n_{iso} = 4,4$ .

mmmm : - 19 %, mmmr : - 14 %, mmmr : - 5 %, mmmr : - 22 % mmmr + mrrr : - 0,8 %, mrrr : -, mrrr : - 20 %, mrrr : - 13,2 % mrrr : - 6 %.

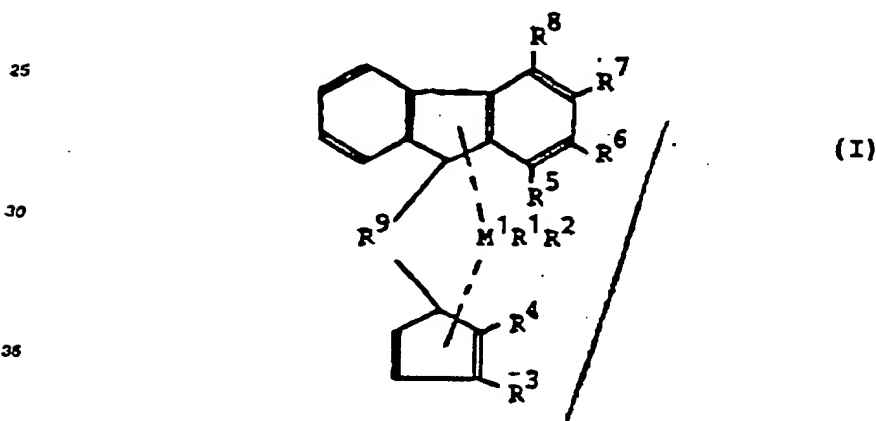
## 5 Ansprüche

1. Syndio-Isoblockpolymer eines 1-Olefins der Formel  $RCH=CHR'$ , worin R und R' gleich oder verschieden sind und einen Alkylrest mit 1 bis 14 C-Atomen bedeuten oder R und R' mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring bilden, mit Molekülketten, in denen syndiotaktische und isotaktische Sequenzen enthalten sind, und mit einer Sequenzlänge von 3 bis 50 Monomereinheiten.

2. Syndio-Isoblockpolymer nach Anspruch 1 mit Molekülketten, die aus syndiotaktischen und isotaktischen Sequenzen bestehen.

3. Syndio-Isoblockpolymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Propylenpolymer ist.

4. Verfahren zur Herstellung des Syndio-Isoblockpolymers nach Anspruch 1 durch Polymerisation eines 1-Olefins der Formel  $RCH=CHR'$ , worin R und R' gleich oder verschieden sind und einen Alkylrest mit 1 bis 14 C-Atomen bedeuten oder R und R' mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring bilden, bei einer Temperatur von -80 bis 100 °C, einem Druck von 0,5 bis 100 bar, in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus einem Metallocen und einem Aluminoxan besteht, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallocen eine Verbindung der Formel I



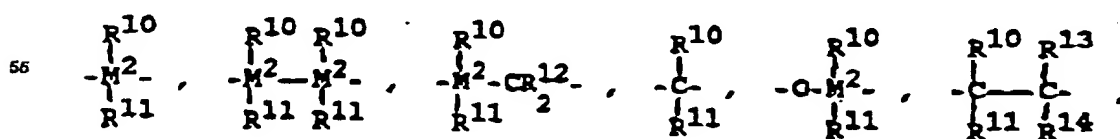
40 ist, worin

M' Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal ist,

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylarylgruppe oder eine C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>-Arylalkenylgruppe bedeuten,

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylarylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>-Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten,

50 R<sup>9</sup>

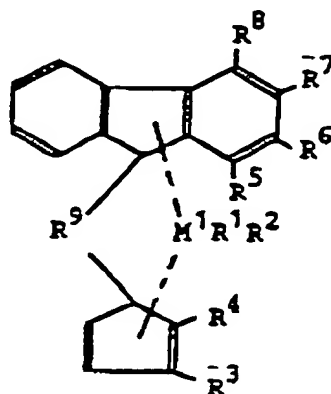


= BR<sup>10</sup>, = AlR<sup>10</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO<sub>2</sub>, = NR<sup>10</sup>, = CO, = PR<sup>10</sup> oder = P(O)R<sup>10</sup> ist, wobei R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluorarylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylalkenylgruppe oder eine C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylarylgruppe bedeuten oder R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> oder R<sup>10</sup> und R<sup>12</sup> jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und M<sup>2</sup> Silizium, Germanium oder Zinn ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß Propylen polymerisiert wird.

10 Patentansprüche für folgenden Vertragstaat: ES

1. Verfahren zur Herstellung eines Syndio-Isoblockpolymers eines 1-Olefins der Formel RCH=CHR', worin R und R' gleich oder verschieden sind und einen Alkylrest mit 1 bis 14 C-Atomen bedeuten oder R und R' mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring bilden, mit Molekülketten, in denen syndiotaktische und isotaktische Sequenzen enthalten sind, und mit einer Sequenzlänge von 3 bis 50 Monomereinheiten, durch Polymerisation eines 1-Olefins der Formel RCH=CHR', worin R R' die vorgenannte Bedeutung haben, bei einer Temperatur von -80 bis 100°C, einem Druck von 0,5 bis 100 bar, in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus einem Metallocen und einem Aluminoxan besteht, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallocen eine Verbindung der Formel I



(I)

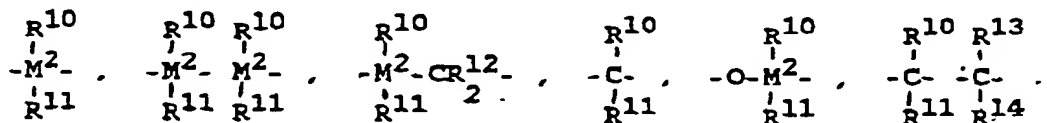
ist, worin

M<sup>1</sup> Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal ist,

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylarylgruppe oder eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylalkenylgruppe bedeuten,

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylarylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten,

R<sup>9</sup>



= BR<sup>10</sup>, = AlR<sup>10</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO<sub>2</sub>, = NR<sup>10</sup>, = CO, = PR<sup>10</sup> oder = P(O)R<sup>10</sup> ist, wobei R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein

C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluorarylgruppe, eine C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>-Arylalkenylgruppe oder eine C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylarylgruppe bedeuten oder R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> oder R<sup>10</sup> und R<sup>12</sup> jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und

6 M<sup>2</sup> Silizium, Germanium oder Zinn ist

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Propylen polymerisiert wird.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EP 0 399 347 A2

